

BEST AVAILABLE COPY

NITL * P73 90-250780/33 * J0 2174-P24-A
Polyimide composite membrane prodn. involves contacting
polyimide membrane having anisotropic structure with organic
soln. contg. crosslinking (meth)acrylate copolymer resin
NITTO DENKO CORP 00.00.89-JP-294465 (14.01.83-JP-004480)
A26 J01 (A32 A55) (06.07.80) B01d-69/12 B01d-71/64 B32b-05/18
00.00.89 as 294465 Div ex 14.1.83-004480 (56RP)

Membrane is produced by contacting a base polyimide membrane
having an anisotropic structure with a dense surface layer and a
porous inner layer with an organic soln. contg. crosslinking resin
whose average mol. wt. is larger than the fractionating mol. wt. of
the base membrane; then crosslinking the resin to form an insoluble
thin layer. Specific crosslinking resin of hydroxyalkyl
(meth)acrylate copolymer and a polyfunctional crosslinking agent
contg. more than two functional gps. capable of reacting with
hydroxyl gps. are used.

Pref. polyisocyanate is used as a crosslinking agent.

USE/ADVANTAGE - The composite membrane resistant to
organic solvent and gases can be obtd. using organic solvent soln.
The membrane is used to separate solutes with less than tens to
thousands mol. wt. from organic liq. It is also used for gas concn. or
sepn. (6pp Dwg.No.0/0)

N90-194253

© 1990 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
Suite 303, McLean, VA22101, USA

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

JP2174924

Publication Title:

PREPARATION OF CONJUGATE FILM

Abstract:

Abstract of JP2174924

PURPOSE:To obtain a composite film having enhanced resistance to organic solvent and heat, etc., by forming the conjugate film from a thin film consisting of a specified crosslinking resin which is insoluble in an org. solvent, on a dense layer of an anisotropic film comprising a polyimide resin. **CONSTITUTION:**A soln. of a crosslinking resin in an org. solvent is allowed to contact with the surface of a dense layer of a film having an anisotropic structure supported integrally by a porous layer consisting of a polyimide resin and having a surfacial dense layer connecting to the porous layer, wherein an average molecular weight of the crosslinking resin is same or larger than the molecular weight cut off of the anisotropic film. A thin film of the resin insoluble in the org. solvent is formed on the dense layer of the anisotropic film by crosslinking the resin to obtain thus a conjugate film. Suitable crosslinking resin is one having ≥ 2 reactive groups in a molecule forming a resin insoluble in an org. solvent by a mutual crosslinking of the reactive groups. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A) 平2-174924

⑮ Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)7月6日
 B 01 D 71/64 7824-4D
 69/12 7824-4D
 // B 32 B 5/18 7016-4F
 審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 複合膜の製造方法

⑰ 特 願 平1-294465

⑱ 出 願 昭58(1983)1月14日

⑲ 特 願 昭58-4480の分割

⑳ 発 明 者 岩 間 昭 男 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
 ㉑ 発 明 者 田 坂 謙 太 郎 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
 ㉒ 発 明 者 数 瀬 能 孝 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
 ㉓ 出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
 ㉔ 代 理 人 弁 理 士 牧 野 逸 郎

明 細 書

1. 発明の名称

複合膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ポリイミド樹脂よりなり、表面の緻密層がこれに連続する多孔質層に一体に支持されている異方性構造を有する膜の緻密層の表面に、この膜の分画分子量と同等若しくはこれよりも大きい平均分子量を有する架橋性樹脂の有機溶液を接触させ、次に、上記樹脂を架橋させて、上記異方性膜の緻密層上に有機溶剤に不溶性の樹脂よりなる薄膜を形成する複合膜の製造方法であつて、架橋性樹脂が分子内に2つ以上の反応性基を有し、この反応性基が相互に架橋されて、有機溶剤に不溶性の樹脂を形成する樹脂である複合膜の製造方法において、架橋性樹脂がヒドロキシアルキルアクリレート及び/又はヒドロキシアルキルメタクリレートと単量体成分とする共重合体樹脂であつて、水酸基と反応し得る官能基を分子内に2つ以上有する多官能性化合物を架橋剤として架橋される樹脂で

あることを特徴とする複合膜の製造方法。

(2) 架橋剤がポリイソシアネートであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の複合膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は複合膜の製造方法に関し、詳しくは、特に分子量が数十乃至数千程度の比較的小さい溶質を含有する有機溶液の膜分離処理や、気体の濃縮分離に好適に用いることができる複合膜の製造方法に関する。

一般に溶液やエマルジョン、サスペンションのような液体混合物中の特定の成分を選択的に除去するに際して、近年、半透膜を用いる分離方法が注目され、既に一部では実用化されるに至っているが、しかし、従来、かかる半透膜による分離処理は、主として水性の液体混合物の分離に限られている。よく知られているように、セロハン、酢酸セルロース等を素材とする半透膜は、有機溶剤に対する抵抗性が殆どなく、また、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン等の合

成樹脂からなる半透膜も通常の有機溶剤の多くに溶解若しくは膨潤するために、有機性の液体混合物の分離には使用できないからである。しかしながら、膜分離は、水性の液体混合物のみならず、有機性の液体混合物、代表的には有機溶液についても必要性が高く、このため、従来より耐有機溶剤性の半透膜の開発が要請されている。

このような要請に応えるために、既に芳香族ポリイミド樹脂からなる半透膜や、1,2,3,4-ブクンテトラカルボン酸又はその誘導体と芳香族ジアミンとを縮合させて得られるポリイミド樹脂からなる半透膜が提案され、また、一部実用化もされているが、これらポリイミド樹脂半透膜が分離し得る溶質は従来、分子量が数千又はそれ以上に限られており、分子量が数十乃至数千程度の比較的低分子量の溶質を分離し得る逆浸透、又は逆浸透と限外濾過の中間領域の膜分離には適用することができない。

また、逆浸透領域において膜分離を実用的に行なうには、用いる半透膜が低分子量の溶質に対し

て十分に大きい排除率を有すると共に、溶剤について十分に大きい透過流束を有することが要求されるが、一般に溶剤の透過流束は主として膜の緻密層の厚さによつて規制される。このような観点から、溶質除去性能を有する表面の緻密層がこれに連続する多孔質層によつて一体的に支持されている異方性構造を有する所謂異方性膜又は非対称膜に代わって、最近、限外濾過性能を有するこのような異方性膜を含む多孔性基材上に、更に半透性を有する一層緻密な薄膜を新たに形成した複合半透膜が提案されている。しかし、このような複合半透膜も、多孔性基材としてポリスルホンやポリアクリロニトリル等からなる限外濾過膜を用いているため、依然として有機溶液の分離処理には使用することができず、更に、限外濾過膜上に緻密層を形成する場合にも、基材である限外濾過膜が耐有機溶剤性に乏しいところから、緻密層を形成するための重合体又はその前駆体物質の溶液として水性の溶液を用いざるを得ず、従つて、用いる重合体又はその前駆体物質が制約され、この結

果、必要な膜性能に応じて、緻密層を形成するための素材を選択することができない。

一方、分子量が数十以下の低分子量の溶質に対して有効な排除率を有する半透膜は、気体間の分離や気体の濃縮に有効であることが知られているが、気体分離を膜によつて行なう場合、高温における程、気体の透過流束が大きいために、高温で気体の膜分離処理を行なう方が有利である。特に、近年、所謂C1化学の展開に伴い、合成ガスのための分離膜が要求されるに至っており、特に、このような目的のための気体分離膜は100～300℃、或いはそれ以上の高温で使用し得ることが望ましく、極めて高い耐熱性が要求される。また、有機混合ガスの分離には、当然に耐有機溶剤性も要求される。

本発明は上記した種々の問題を解決するためになされたものであつて、特に、分子量が数十乃至数千程度の低分子量の溶質を含有する有機溶液の膜分離や、高温を含む広い温度範囲における気体分離に好適に用いることができる複合膜の製造方

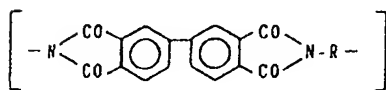
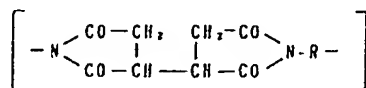
法を提供することを目的とする。

本発明による複合膜の製造方法は、ポリイミド樹脂よりなり、表面の緻密層がこれに連続する多孔質層に一体に支持されている異方性構造を有する膜の緻密層の表面に、この膜の分画分子量と同等若しくはこれよりも大きい平均分子量を有する架橋性樹脂の有機溶液を接触させ、次に、上記樹脂を架橋させて、上記異方性膜の緻密層上に有機溶剤に不溶性の樹脂よりなる薄膜を形成する複合膜の製造方法であつて、架橋性樹脂が分子内に2つ以上の反応性基を有し、この反応性基が相互に架橋されて、有機溶剤に不溶性の樹脂を形成する樹脂である複合膜の製造方法において、架橋性樹脂がヒドロキシアルキルアクリレート及び/又はヒドロキシアルキルメタクリレートを単量体成分とする共重合体樹脂であつて、水酸基と反応し得る官能基を分子内に2つ以上有する多官能性化合物を架橋剤として架橋される樹脂であることを特徴とする。

即ち、本発明によれば、架橋前は有機溶剤に可

溶性である架橋性樹脂を有機溶剤に溶解して、比較的希薄な有機溶液となし、これをポリイミド樹脂の緻密層表面に接触させて、樹脂溶液の薄膜を形成した後、この有機溶剤を蒸発させ、更に架橋性樹脂を架橋させて、有機溶剤に不溶性の樹脂からなる薄膜を形成させるもので、従来は前記したように用いることが困難であつた有機性の樹脂溶液を用いて、樹脂薄膜を形成することができ、この結果、基材ポリイミド樹脂限外濾過膜のすぐれた耐有機溶剤性及び耐熱性と相俟つて、特に有機溶液及び有機ガスの分離濃縮、特に高温におけるこれら操作に好適に用いることができる複合膜の製造を可能とするものである。

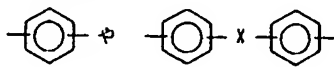
本発明において用いるポリイミド樹脂からなる異方性膜は、好ましくは、次の一般式で表わされる繰返し単位からなる。



(但し、R はいずれも 2 価の有機基を示す。)

これらのポリイミド樹脂からなる異方性構造を有する限外濾過膜も既に知られており、例えば、H. Strathmann, Desalination, 26, 85 (1978) や米国特許第 3,925,211 号明細書等に記載されている方法に従つて製造することができる。

尚、本発明においては、上記したようなポリイミド樹脂からなる異方性構造を有する限外濾過膜がすぐれた耐有機溶剤性を有するように、前記一般式において、R は芳香族基を含むことが望ましい。かかる芳香族基を含む有機基の好ましい具体例として、例えば、

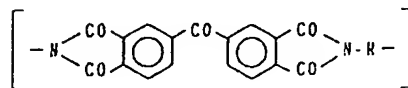
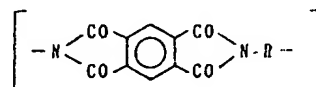


等を挙げることができ、ここに、X は 2 価の有機

(但し、R は 2 価の有機基を示す。)

このポリイミド樹脂からなる異方性膜は既に知られているように、表面の緻密層がこれに連続する多孔質層によつて一体的に支持されている異方性構造を有し、例えば、特開昭 55-152507 号や特開昭 56-139104 号公報に記載されている方法に従つて限外濾過性を有する異方性膜とすることができる。

また、次の一般式で表わされる繰返し単位からなるポリイミド樹脂からなる異方性限外濾過膜も好適に用いることができる。



基であり、その好ましい具体例として、例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 等を挙げることができる。

本発明においては、上記のようなポリイミド樹脂半透膜は、その分画分子量が 2000 ~ 100000 であることが好ましい。分画分子量が 2000 よりも小さい異方性膜の場合には、得られる複合膜の透過流束が十分に大きくなく、一方、分画分子量が 100000 よりも大きいときは、後述する緻密層の形成時に架橋性樹脂が膜内に浸透して、膜内でも三次元網状構造を有する緻密層を形成し、膜の透過流束を小さくするおそれがあるからである。

ここに、分画分子量は、分子量が既知の溶質に対する異方性膜の排除率を測定することにより求めることができ、本発明においては、分子量分布が単分散性であるポリエチレングリコールを溶質として 5000 ppm 濃度で含有するトルエン溶液を温度 25℃、圧力 2 kg/cm² で膜面に供給し、排除率が少なくとも 90% であるポリエチレングリコールの分子量をその膜の分画分子量とする。この

ような分画分子量を有する異方性膜は一般に液体分離において、限外濾過膜と称されるので、本発明においても、異方性膜の代わりに限外濾過膜とすることがある。

本発明の方法は、代表的には、このようなポリイミド樹脂からなる異方性膜の緻密層表面に架橋性樹脂の有機溶液を接触させて、緻密層表面に架橋性樹脂の均一な有機溶液の薄膜を形成し、次いで、この樹脂溶液薄膜から溶剤を蒸発させ、更に必要な場合により高温に加熱することにより、架橋性樹脂を架橋させ、こうして、ポリイミド限外濾過膜の緻密層表面上に有機溶剤に不溶性の3次元硬化樹脂よりなる薄膜を形成させる。

ここに、本発明において、架橋性樹脂とは、架橋前は有機溶剤に可溶性であるが、架橋後には有機溶剤に不溶性の樹脂を与える樹脂をいい、本発明においては、水酸基を有するアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルを単量体成分として含有する共重合体樹脂が用いられる。このような共重合体樹脂は、上記水酸基と反応する多官能性架

橋剤と反応して、3次元架橋樹脂を与える。例えば、上記共重合体樹脂は、ポリイソシアネートを架橋剤として反応させることにより、架橋樹脂を形成する。

上記ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリテトラメチレングリコールジイソシアネート、ポリプロピレングリコールジイソシアネート、トリイソシアネート「コロネート」(日本ポリウレタン工業㈱)等を用いることができる。

本発明においては、上記のような架橋性樹脂の有機溶液を前記したポリイミド樹脂からなる異方性膜の緻密層の表面に接触させ、樹脂溶液の薄膜を形成した後、加熱して有機溶剤を蒸発させ、更に必要に応じてより高温に加熱することにより、架橋性樹脂を架橋させて、有機溶剤に不溶性の樹脂薄膜を形成するが、ここに、この樹脂薄膜はできる限り薄いことが望ましい。即ち、前記したように、得られる複合膜の液体又はガスの透過流束

は、実質的にこの樹脂薄膜の厚みによつて支配され、薄膜が薄い程、液体やガスの透過流束が大きくなるからである。

従つて、本発明においては、上記架橋性樹脂の有機溶液は比較的希薄であることが望ましく、通常は、樹脂濃度が0.01~10重量%、好ましくは、0.1~5重量%となるように調製される。しかし、樹脂濃度が0.01重量%よりも小さいときは、形成される薄膜にピンホール等の膜欠陥が生じやすいので好ましくなく、一方、10重量%よりも高いときは、形成される薄膜の厚みが大きすぎて、実用上、その透過流束が小さすぎるので好ましくない。

更に、重要な点は、架橋性樹脂の有機溶液をポリイミド樹脂からなる異方性膜の緻密層表面に接触させるに際して、樹脂が異方性膜内部に浸透すると、これを架橋させた場合に、膜内部にも緻密な樹脂層が形成され、この結果として、緻密層の厚みが実質的に大きくなる。従つて、本発明においては、架橋性樹脂の平均分子量が、用いるポリ

イミド樹脂異方性膜の分画分子量と同等若しくはこれよりも大きいことが必要であつて、上記した架橋性樹脂は、用いるポリイミド樹脂異方性膜の分画分子量を考慮して、上記条件を満足するように選ばれる。

また、本発明においては、前記したポリイミド樹脂がいずれもすぐれた耐有機溶剤性を有するので、架橋性樹脂の有機溶液を形成するための有機溶剤は、特に制限されず、樹脂に応じて適宜に選ばれ、例えば、脂肪族及び芳香族炭化水素溶剤、アルコール系溶剤、カルボン酸系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、ハロゲン化炭化水素系溶剤等が用いられる。より具体的には、例えば、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、酢酸、アクリル酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、塩化メチレン、クロホルム、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、ク

ロロベンゼン又はこれらの2以上の混合物が用いられるが、しかし、これらに限定されるものではない。

このような有機溶剤に前記架橋性樹脂を溶解した比較的希薄な溶液をポリイミド樹脂異方性膜の緻密層表面に接触させるが、実用的には、緻密層表面に樹脂溶液を塗布するか、又は緻密層表面を樹脂溶液に浸漬すればよい。この後、溶剤に応じて適宜温度、通常、40～80℃程度に加熱して溶剤を除去し、更に前記したように、必要に応じてより高い温度に加熱して架橋性樹脂を架橋させて、有機溶剤不溶性の3次元網状構造に架橋硬化させる。この架橋に要する温度は、架橋性樹脂の種類や架橋剤の種類によっても異なるが、通常、50～250℃の範囲、好ましくは、100～200℃の範囲であつて、1～60分、好ましくは3～30分間加熱処理する。

このようにしてポリイミド樹脂異方性膜の緻密層表面上に形成される架橋樹脂からなる薄膜は、架橋性樹脂溶液の濃度や緻密層上に形成された溶

液の薄膜の厚みにもよるが、通常、10～5000Å、好ましくは、100～2000Åの範囲の厚みを有する。この薄膜が余りに薄い場合は、膜に欠陥が生じやすく、一方、余りに大きいときは、液体又はガスの透過流束が実用上小さすぎるからである。

本発明の方法によれば、以上のように、複合膜の基材としてポリイミド樹脂異方性膜を用いるので、架橋性樹脂の有機溶液を薄膜形成材料として用いることができ、用いる架橋性樹脂の選択範囲が広いと共に、かかる架橋性樹脂を架橋させてなる薄膜もまた、有機溶剤に溶解膨潤せず、従つて、種々の有機溶剤や有機ガスの分離処理に好適に用いることができる。

また、本発明の方法によつて得られる複合膜は、分子量数十乃至数千程度の低分子量の溶質に対して有効な排除能を有し、従来、膜分離が困難であつた有機性の工場排水の処理、食品、医薬品、発酵、醸造、化学工業の分野における逆浸透、又は逆浸透と限外濾過の中間領域での有機性液体の濃

縮や分離操作の膜分離において広範囲に用いることができる。

更に、本発明による複合膜は、基材ポリイミド限外濾過膜が耐熱性、耐有機溶剤性にすぐれるので、空気中の酸素富化ほか、高温におけるガス分離、例えば、合成ガスの分離濃縮等にも好適に用いることができる。例えば、本発明による複合膜は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン等の芳香族炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキシルケトン等のケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール等のアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール等のグリコール、メチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等の多価アルコールエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン

酸エチル、エチレングリコールモノ及びジ酢酸エステル等のエステル、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、トリクレン、クロロホルム、ブromホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素等を含有する有機溶液や、有機ガスの分離濃縮に好適に用いることができる。

また、メタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソブレン、水素、ヘリウム、酸素、窒素、ネオン、アルゴン、一酸化炭素、二酸化炭素、硫化水素、アンモニア等のガス混合物の分離濃縮にも好適に用いることができる。

しかし、本発明の複合膜は、その用途において何ら制限されるものではなく、勿論、水性の液体混合物の分離処理に使用することができるのはいうまでもない。

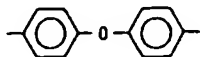
以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。尚、以下の実施例において、排除率及び透過流束は次式によつて定義される値である。

排除率 (%) = $\{1 - (\text{膜透過液中の溶質濃度} / \text{原液中の溶質濃度})\} \times 100$

透過流束 ($\ell / \text{m}^2 \cdot \text{時}$) = $\text{溶剤の膜透過量} (\ell) / (\text{有効膜面積} (\text{m}^2) \cdot \text{透過時間} (\text{時間}))$

実施例 1

繰返し単位が前記一般式 (1) において R が



であるポリイミド (30℃において N-メチル-2-ピロリドン溶液として測定した極限粘度 (η) は 0.91) 22 重量%と、ジエチレングリコール 22 重量%とを含有する N-メチル-2-ピロリドン溶液を、特開昭 55-152507 号公報に記載されている常法の相転換法に従って製膜し、厚さ 200 μm の前記したような異方性構造を有する限外濾過膜を調製した。

この限外濾過膜の純トルエンの透過流束は、温度 20℃、圧力 2 kg/cm^2 において 155 $\ell / \text{m}^2 \cdot \text{時}$ であった。また、平均分子量 20000 のポリエチレングリコールを 5000 ppm 含有するトルエン溶

液で評価したポリエチレングリコールの排除率は 95.7% であった。

別に、メタクリル酸ブチル 80 重量%とヒドロキシエチルメタクリレート 20 重量%とからなる共重合体であつて、平均分子量が 45000 であるアクリル樹脂 0.8 重量部を 3 官能性イソシアネート「コロネート L (日本ポリウレタン工業製) 0.5 重量部と共にトルエン 100 重量部に溶解してなるアクリル樹脂の希薄溶液を調製した。

上記ポリイミド限外濾過膜の緻密層表面を室温にてこの溶液に約 30 秒間浸漬した後、約 60℃ に加熱してトルエンを完全に蒸発させた。次に、この膜を 120℃ の温度で 10 分間加熱して、アクリル樹脂をイソシアネート架橋させ、かくして、ポリイミド限外濾過膜の緻密層表面に有機溶剤に不溶性の樹脂層を形成させ、本発明による複合膜を得た。

この複合膜を加圧パッチ型セルに取付け、平均分子量 400 のポリエチレングリコールの 5000 ppm のアセトン溶液を原液として、温度 25℃、圧力

42 kg/cm^2 の条件で膜性能を評価したところ、排除率 98.8%、溶剤透過流束 4.8 $\ell / \text{m}^2 \cdot \text{時}$ であった。

特許出願人 日東電工株式会社
代理人 弁理士 牧 野 逸 郎